

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/82693 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03879

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. April 2001 (05.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 20 671.9 27. April 2000 (27.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH [DE/DE];
Brünigstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WÜRTZ, Jochen
[DE/DE]; Grosse Hohl 3F, 55411 Bingen am Rhein (DE).
MAIER, Thomas [DE/DE]; Kapellenstrasse 16, 65719
Hofheim (DE). SCHNABEL, Gerhard [DE/DE]; Amsel-
weg 10, 63820 Elsenfeld (DE). HAASE, Detlev [DE/DE];
Drosselweg 3, 65929 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,
DM, DZ, EE, GE, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA,
US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGE FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to liquid formulations (preparations) containing; a) one or more derivatives of polycarboxylic acids, and; b) one or more active substances from the group consisting of the ALS inhibitors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Formulierungen (Zubereitungen) enthaltend a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren und b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren.

WO 01/82693 A2

Beschreibung

Flüssige Formulierungen

Die Erfindung betrifft das Gebiet der flüssigen Formulierungen. Insbesondere betrifft die Erfindung flüssige Formulierungen herbizider Wirkstoffe aus der Gruppe der Inhibitoren der Acetolactat-Synthase (im folgenden ALS-Inhibitoren genannt), wie Sulfonylharnstoffe.

Im allgemeinen werden Wirkstoffe nicht als Reinstoffe, sondern je nach Anwendungsgebiet und gewünschter physikalischer Beschaffenheit der Anwendungsform in Kombination mit bestimmten Hilfsstoffen eingesetzt, d. h. sie werden "formuliert". Prinzipiell können Wirkstoffe auf unterschiedliche Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Allgemein kommen als Formulierungsmöglichkeiten dafür beispielsweise in Betracht: Spritzpulver (WP), Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen (EW bzw. EO), Suspensionen (SC), Suspoemulsionen (SE), emulgierbare Konzentrate (EC), wässrige Lösungen (SL) oder auch Granulate zur Boden- oder Streuapplikation bzw. wasserdispergierbare Granulate (WG). Die genannten Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden z. B. beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.Hauser-Verlag, München, 4.Auflage 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel-Dekker N.Y., 1973; K.Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., 1979, G.Goodwin Ltd. London.

Handelt es sich bei den zu formulierenden Wirkstoffen um solche, die im gelösten Zustand bzw. in flüssigen Medien allgemein zum chemischen Abbau neigen, werden zumeist feste Formulierungen wie benetzbare Pulver oder Granulate bevorzugt. Wie in US4599412 und US5731264 beschrieben, trifft dies beispielsweise auf herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren zu, wie Metsulfuronmethyl, Nico-

oder Rimsulfuron, Primisulfuronmethyl, Tria-, Pro-, Amido- oder Ethoxysulfuron. Entsprechend sind Pulverformulierungen bzw. Granulate dieser Herbizide - wie beispielsweise in WO9910857, WO9809516, WO9508265, US5441923, WO9423573, JP05017305, JP04297404, JP04297403 oder JP04066509 beschrieben - bereits bekannt.

Häufig wird beim Verdünnen derartiger Pulverformulierungen oder Granulate mit Wasser (zur Herstellung der Spritzbrühe) kein vollständiges Auflösen der im Konzentrat ungelösten Anteile erreicht, d. h. die Spritzbrühe ist eine Suspension des Konzentrates. Es ist jedoch stets von Vorteil, wenn Spritzbrühen so fein-dispers wie möglich vorliegen, da hierdurch die Verstopfungsgefahr für die Spritzdüsen und damit der Reinigungsaufwand allgemein vermindert wird. Außerdem sind Pulver- oder Granulatformulierungen nur mit relativ großem Energieeintrag und technisch aufwendigen Rührwerkzeugen herstellbar, d.h. bereits bei ihrer Herstellung ergeben sich erhebliche Nachteile.

Flüssige Suspensionen von Herbiziden der vorstehend beschriebenen Art sind in Form von Suspensionskonzentraten zwar bereits bekannt (FR2576181, EP0205348, EP0237292 oder EP0246984). Die Wirkstoffe liegen jedoch auch im Falle von Suspensionen im nicht gelösten Zustand vor, so daß bei der Applikation der Spritzbrühe ähnliche Probleme auftreten wie im Falle der Pulverformulierungen oder Granulate. Außerdem stellen Suspensionskonzentrate (SC) und Suspoemulsionen (SE) thermodynamisch instabile Formulierungen mit eingeschränkter physikalischer Lagerstabilität dar.

Tensidfreie wässrige Lösungen von Sulfonylhamstoffen sind in US4683000, US4671817 und EP0245058 beschrieben, wasserfreie emulgierbare Konzentrate sind in den Schriften DE3422824, US4632693, WO9608148 und US5597778 beschrieben.

In keiner dieser Schriften sind Hinweise zur Erhöhung zur Lagerstabilität der Formulierungen enthalten.

Es bestand somit die Aufgabe eine gegenüber Abbau stabile Formulierung zur Verfügung zu stellen, die günstige anwendungstechnische Eigenschaften aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch bestimmte flüssige Wirkstoff-Formulierungen, die Polycarbonsäurederivate sowie als Wirkstoffe ALS-Inhibitoren wie beispielsweise Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine flüssige Formulierung (Zubereitung), enthaltend

- a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren, vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitside und/oder der Sulfosuccinate, und
- b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, insbesondere einen oder mehrere Sulfonylharnstoffe und/oder deren Salze, z.B. Salze mit organischen Kationen auf Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphor-Basis und/oder anorganischen Kationen wie Metallkationen.

Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise herbizide Formulierungen, beispielsweise in Form von Emulsionskonzentraten. Die Formulierungen enthalten bevorzugt zumindest einen der Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren in gelöster Form. Weiterhin bevorzugt sind Formulierungen, die nur ein Derivat von Polycarbonsäuren enthalten.

Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls neben den Komponenten a) und b) noch einen oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe als weitere Komponenten enthalten, z.B.:

- (c) zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
- (d) organische Lösungsmittel,
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel,
- (f) übliche Formulierungs-Hilfsmittel wie Entschäumer, Verdunstungshemmer, Riechstoffe, Farbstoffe, Frostschutz- oder Konservierungsmittel,
- (g) Tankmischkomponenten, und/oder
- (h) zusätzliches Wasser.

Die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente a) enthaltenen Derivate von Polycarbonsäuren sind z.B. deren Ester, Amide oder Salze, sowie die von den Polycarbonsäuren oder z.B. ihren Estern, Amiden und Salzen abgeleiteten Sulfonate, Sulfate, Phosphate oder Carboxylate.

Als Polycarbonsäuren kommen z.B. niedermolekulare Di-, Tri-, Tetra- oder auch höherfunktionelle Carbonsäuren, vorzugsweise mit 2-20 C-Atomen in Frage. Ebenso kommen polymere Polycarbonsäuren, vorzugsweise mit Molekulargewichten bis 2000 g/mol in Frage. Beispiele für Polycarbonsäuren sind Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Sebacin-, Azelain-, Suberin-, Malein-, Phthal-, Terephthal-, Mellit-, Trimellit-, Polymalein-, Polyacryl- und Polymethacrylsäure sowie Co- bzw. Terpolymere, die Malein-, Acryl- und/oder Methacrylsäureeinheiten enthalten.

Formal sind die Polycarbonsäure-Ester beispielsweise durch Umsetzung der freien Carbonsäuren mit Alkoholen oder deren Alkoxylierungsprodukten zugänglich, wobei die Ester z.B. durch Umsetzung „aktivierter“ Carbonsäuren wie Carbonsäure-Anhydriden mit den erwähnten Alkoholen oder Alkoxylaten gewonnen werden können. Ferner können anstelle der Alkoholalkoxylate auch Alkoxylate auf der Basis von Fettsäuren, Amiden oder Aminen zur Veresterung mit den genannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie mindestens eine veresterungsfähige Hydroxylgruppe aufweisen.

Die Polycarbonsäure-Amide lassen sich formal beispielsweise durch Umsetzung der Carbonsäuren mit primären oder sekundären Aminen oder mit Ammoniak darstellen. Die primären und sekundären Amine können als Substituenten beispielsweise lineare, cyclische oder verzweigte, aromatische, aliphatische oder/und cycloaliphatische C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste aufweisen, vorzugsweise C_1 - C_{20} -Alkylreste, wobei cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste zusätzliche Heteroringatome enthalten können, z.B. Morpholin. An die Stelle der C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste können auch (Poly) Alkylenoxid-Einheiten wie (Poly) Ethylenoxid, (Poly) Propylenoxid oder (Poly) Butylenoxid treten. Beispiele hierfür sind die Aminoverbindungen Ethanolamin, Diethanolamin, 1-Amino-2-Propanol oder Amino-Butanol, sowie deren (Poly) Alkylenoxidaddukte. Weiterhin eignen sich ausgehend von diesen Verbindungen hergestellte Alkylether oder -ester mit linearen oder verzweigten, aromatischen, aliphatischen oder/und cycloaliphatischen mono-, di- oder polyfunktionellen C_1 - C_{20} -Alkoholen. Ferner kommen auch die Oxidationsprodukte der alkoxylierten Amine wie Glycin und deren Salze in Frage.

Als Polycarbonsäuresalze kommen beispielsweise Metallsalze wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze oder Salze mit organischen Gegenionen wie organischen Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen in Frage.

Weisen die Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäurederivate wie Ester, Amide oder Salze umsetzungsfähige Gruppen wie Doppelbindungen auf, so können durch Umsetzung dieser Gruppen weitere Polycarbonsäurederivate erhalten werden, beispielsweise durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit (Poly) Alkylenoxiden sowie nachfolgende Umsetzung mit Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure, durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien wie Dimethylsulfat,

durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit Carbonsäuren wie Fettsäuren,

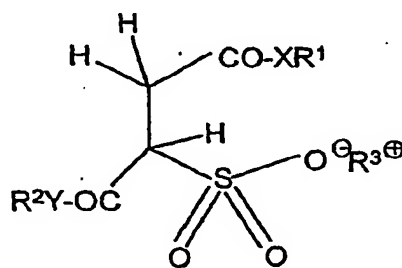
durch Oxidation und Ringöffnung und nachfolgende Umsetzung mit Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure sowie nachfolgende Umsetzung mit (Poly) Alkylenoxiden, oder

durch Umsetzung mit Natrium- oder Kaliumdisulfid.

Die so erhaltenen Polycarbonsäurederivate können in einer der beschriebenen Weisen wiederum ein oder mehrfach umgesetzt werden - z.B. ist eine Alkoxylierung eines sauren phosphatierten Polycarbonsäureesteralkoxyates oder Polycarbonsäureamidalkoxyates möglich, wobei auch die so erhaltenen sowie weitere Umsetzungsprodukte der Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäurederivaten im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete Derivate von Polycarbonsäuren sind.

Bevorzugte Komponenten a) sind Verbindungen aus der Gruppe der Geminitside, d.h. Amphiphile mit zwei gleichen Kopfgruppen und/oder Verbindungen aus der Gruppe der Sulfosuccinate.

Bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Sulfosuccinate entsprechen der allgemeinen Formel (I):



(I)

worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden H, ein unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{30} -Alkyl, oder ein (Poly) Alkylendioxidaddukt bedeuten,

R^3 ein Kation ist, z.B. ein Metallkation wie ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, ein Ammoniumkation wie NH_4 , Alkyl-, Alkylaryl- oder Poly(arylalkyl)phenyl-ammoniumkation oder deren (Poly) Alkylendioxidaddukte, oder ein aminoterminiertes (Poly) Alkylendioxidaddukt, und

X, Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden O oder NR^4 bedeuten, worin R^4 H, ein unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{30} -Alkyl, C_1 - C_{30} -Alkyl- C_6 - C_{14} -Aryl oder Poly(C_6 - C_{14} -Aryl- C_1 - C_{30} -Alkyl)phenyl, Dicarboxyethyl oder ein (Poly) Alkylendioxidaddukt ist.

Bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Geminitside haben die allgemeine Formel (II) R^5 -CO-NA- R^6 -NB-CO- R^7 oder (III) R^5 -O-CO-CH(SO₃M)- R^6 -CH(SO₃M)-CO-O- R^7 , worin

R^5, R^7 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein geradkettiger verzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 17 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere Ethylpentyl, Trimethylpentyl, Oleyl oder Propyl,

R^6 ein „Spacer“ aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen bedeutet, die 0 bis 20 Sauerstoffatome, 0 bis 4 Schwefelatome und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen, wie Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen aufweist und die 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20 Alkoxygruppen enthält, und

- A,B unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Polyalkylenoxidrest mit terminaler OH-, C₁-C₂₀-Alkyl-, Carboxyethyl-, Carboxymethyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- oder Betain-Gruppierung bedeuten, und
- M ein Kation ist, z.B. ein Metallkation wie ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, ein Ammoniumkation wie NH₄, Alkyl-, Alkylaryl- oder Poly(arylalkyl)phenyl-ammoniumkation oder deren (Poly) Alkylenoxidaddukte, oder ein aminoterminiertes (Poly) Alkylenoxidaddukt.

(Poly)alkylenoxidaddukte im Sinne dieser Beschreibung sind Umsetzungsprodukte von alkoxylierbaren Ausgangsmaterialien wie Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren wie Fettsäuren, hydroxy- oder aminofunktionellen Carbonsäureestern (beispielsweise Triglyceriden auf Ricinusölbasis) oder Carbonsäureamiden mit Alkylenoxiden, wobei die (Poly)alkylenoxidaddukte mindestens eine Alkylenoxid-Einheit aufweisen, im allgemeinen aber polymer sind, d.h. 2-200, vorzugsweise 5-150 Alkylenoxid-Einheiten aufweisen. Bei den Alkylenoxid-Einheiten sind Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxid-Einheiten, insbesondere Ethylenoxid-Einheiten bevorzugt. Die beschriebenen (Poly)alkylenoxidaddukte können aus gleichen oder aus verschiedenen Alkylenoxiden, beispielsweise aus blockartig oder statistisch angeordnetem Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaut sein, so daß die vorliegende Anmeldung auch derartige „Misch“alkylenoxidaddukte umfaßt.

Erfindungsgemäß enthaltene Derivate von Polycarbonsäuren entstammen besonders bevorzugt der Gruppe der Sulfosuccinate, beispielsweise

- a1) ein- oder zweifach mit linearen, cyclischen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Alkoholen verestertes Sulfosuccinat, beispielsweise mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise ein- oder zweifach mit Methanol, Ethanol, (Iso)propanol, (Iso)butanol, (Iso)pentanol, (Iso)hexanol, Cyclohexanol, (Iso)heptanol,

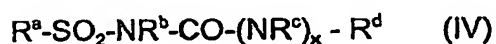
- (Iso)octanol (insbesondere: Ethylhexanol), (Iso)nonanol, (Iso)decanol, (Iso)undecanol, (Iso)dodecanol oder (Iso)tridecanol verestertes Mono- oder Dialkalisulfosuccinat, insbesondere Mono- oder Dinatriumsulfosuccinat,
- a2) ein- oder zweifach mit (Poly) Alkylenoxidaddukten von Alkoholen verestertes Sulfosuccinat, beispielsweise mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 200, vorzugsweise 2 bis 200 Alkylenoxideinheiten im (Poly) Alkylenoxidanteil, vorzugsweise ein- oder zweifach mit Dodecyl/Tetradecyl-Alkohol +2-5 mol Ethylenoxid oder mit i-Tridecyl+3mol Ethylenoxid verestertes Mono- oder Dialkalisulfosuccinat, insbesondere Mono- oder Dinatriumsulfosuccinat,
- a3) das Dialkali, vorzugsweise das Dinatriumsalz von einfach mit Aminen oder aminoterminierten (Poly) Alkylenoxidaddukten von Alkoholen, Aminen, Fettsäuren, Estern oder Amiden umgesetztem und nachfolgend sulfoniertem Maleinsäureanhydrid, beispielsweise mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 200, vorzugsweise 2 bis 200 Alkylenoxy-Einheiten im (Poly) Alkylenoxidteil, vorzugsweise das Dinatriumsalz von einfach mit Kokosfettamin umgesetztem und nachfolgend sulfoniertem Maleinsäureanhydrid,
- a4) das Dialkali, vorzugsweise das Dinatriumsalz von einfach mit Amiden oder (Poly) Alkylenoxidaddukten von Amiden umgesetztem und nachfolgend sulfoniertem Maleinsäureanhydrid, beispielsweise mit 1 bis 22 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 200, vorzugsweise 2 bis 200 Alkylenoxy-Einheiten im (Poly) Alkylenoxidteil, vorzugsweise das Dinatriumsalz von einfach mit Oleylamid+2 mol Ethylenoxid umgesetztem und nachfolgend sulfoniertem Maleinsäureanhydrid und/oder
- a5) das Tetraalkali, vorzugsweise das Tetranatriumsalz von N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-Octadecylsulfo-succinamat.

Beispiele kommerziell erhältlicher und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugter Sulfosuccinate der Gruppen a1) bis a5) sind nachfolgend aufgeführt:

- a1) Natrium-Dialkylsulfosuccinate, z.B. Na-Diisooctylsulfosuccinat, kommerziell beispielsweise in Form der Aerosol[®]-Marken (Cytec), der Agrilan[®]- oder Lankropol[®]-Marken (Akzo Nobel), der Empimin[®]-Marken (Albright&Wilson), der Cropol[®]-Marken (Croda), der Lutensit[®]-Marken (BASF) oder der Imbirol[®]-, Madeol[®]- oder Polirol[®]-Marken (Cesalpinia) erhältlich, oder Natrium-Di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate kommerziell beispielsweise in der Form der Triton[®] Marken (Union Carbide) wie Triton[®] GR-5M und Triton[®] GR-7ME erhältlich.
- a2) Dinatrium-Alkoholpolyethylenglykoethersemisulfosuccinat, kommerziell beispielsweise in Form der Aerosol[®]-Marken (Cytec), der Marlinat[®]- oder Sermul[®]-Marken (Condea), der Empicol[®]-Marken (Albright&Wilson), der Secosol[®]-Marken (Stepan), der Geropon[®]-Marken (Rhodia), der Disponil[®]- oder Texapon[®]-Marken (Cognis) oder der Rolpon[®]-Marken (Cesalpinia) erhältlich,
- a3) Dinatrium-N-Alkylsulfosuccinamat, kommerziell beispielsweise in Form der Aerosol[®]-Marken (Cytec), der Rewopol[®]- oder Rewoder[®]-Marken (Rewo), der Empimin[®]-Marken (Albright&Wilson), der Geropon[®]-Marken (Rhodia) oder der Polirol[®]-Marken (Cesalpinia) erhältlich,
- a4) Dinatrium-Fettsäureamidpolyethylenglykoethersemisulfosuccinat, kommerziell beispielsweise in Form der Elfanol[®]- oder Lankropol[®]-Marken (Akzo Nobel), der Rewoder[®]-, Rewocid[®]- oder Rewopol[®]-Marken (Rewo), der Emcol[®]-Marken (Witco), der Standapol[®]-Marken (Cognis) oder der Rolpon[®]-Marken (Cesalpinia) erhältlich, und

- a5) Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-Octadecyl-sulfosuccinamat,
kommerziell beispielsweise in Form von Aerosol 22®- (Cytac) erhältlich.

Bei den in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Wirkstoffen aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren handelt es sich insbesondere um Sulfonamide, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, besonders bevorzugt solche mit der allgemeinen Formel (IV) und/oder deren Salze:



worin

R^a ein Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Arylrest wie Phenyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, oder ein heterocyclischer Rest, vorzugsweise ein Heteroarylrest wie Pyridyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, und wobei die Reste inklusive Substituenten 1-30 C-Atome, vorzugsweise 1-20 C-Atome aufweisen, oder R^a eine elektronenziehende Gruppe wie ein Sulfonamidrest ist,

R^b ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1-10 C-Atome aufweist, z.B. unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,

R^c ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1-10 C-Atome aufweist, z.B. unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,

x gleich Null oder 1 ist, und

R^d ein Heterocyclrest ist.

Ein Kohlenwasserstoffrest im Sinne dieser Beschreibung ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder

aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl. Ein Kohlenwasserstoffrest weist bevorzugt 1 bis 40 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome auf; besonders bevorzugt bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocyclyl) im Sinne dieser Beschreibung kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch und unsubstituiert oder substituiert sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere Heteroatome im Ring, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclylrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und enthält 1, 2 oder 3 Heteroatome. Der heterocyclische Rest kann z.B. ein heteroaromatischer Rest oder Ring (Heteroaryl) sein, wie z.B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Oxetanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholiny, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

Substituierte Reste im Sinne dieser Beschreibung, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Aryl wie Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocyclyl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste

aus der Gruppe Halogen (Fluor, Chlor, Brom, Jod), Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor und Chlor, (C₁-C₄)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C₁-C₄)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, Nitro und Cyano.

Unter den in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente b) enthaltenen Wirkstoffen aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren wie Sulfonylhamstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung neben den neutralen Verbindungen stets auch deren Salze mit anorganischen und/oder organischen Gegenionen zu verstehen.

Als Salze mit anorganischen Gegenionen eignen sich z.B. Salze mit NH₄⁺, SH₃⁺ oder PH₄⁺-Gegenionen oder Metallsalze z.B. mit Alkali- oder Erdalkalimetall-Gegenionen.

Als Salze mit organischen Gegenionen eignen sich z.B. organische Ammonium-, Sulfonium- und Phosphoniumsalze. Bevorzugt sind organische Gegenionen der Formel [NR⁸R⁹R¹⁰R¹¹]⁺, [SR¹²R¹³R¹⁴]⁺ oder [PR¹⁵R¹⁶R¹⁷R¹⁸]⁺, oder ein quarterniertes Pyridiniumion [Py-R¹⁹]⁺, wobei

R⁸ bis R¹⁹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder ein unsubstituierter oder substituierter Kohlenwasserstoffrest wie substituiertes oder unsubstituiertes (C₁-C₃₀)-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C₁-C₁₀)-Alkyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C₃-C₃₀)-(Oligo)-Alkenyl, substituiertes oder

unsubstituiertes (C₃-C₁₀)-(Oligo)-Alkenyl-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C₃-C₃₀)-(Oligo)-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes (C₃-C₁₀)-(Oligo)-Alkynyl, Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl sind, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclrest, insbesondere Heteroarylrest sind wie substituiertes oder unsubstituiertes (C₁-C₁₀)-Alkyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C₃-C₁₀)-(Oligo)-Alkenyl-Hetero-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes (C₃-C₁₀)-(Oligo)-Alkynyl-Hetero-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Hetero-Aryl, oder zwei Reste R⁸/R⁹, R¹⁰/R¹¹, R¹²/R¹³, R¹⁵/R¹⁶ und R¹⁷/R¹⁸ zusammen einen unsubstituierten oder substituierten Ring bilden können, wobei zumindest einer der Reste R⁸-R¹¹, zumindest einer der Reste R¹²-R¹⁴ und zumindest einer der Reste R¹⁵-R¹⁸ von H verschieden ist.

Bevorzugte ALS-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylhamstoffe, z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)-alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino. Solche geeigneten Sulfonylhamstoffe sind beispielsweise

- b1) Phenyl- und Benzylsulfonylhamstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.
 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)hamstoff
 (Chlorsulfuron),
 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)hamstoff
 (Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)hamstoff
(Metsulfuron-methyl),
 1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)hamstoff
(Triasulfuron),
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)hamstoff
(Sulfumeturon-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylhamstoff (Tribenuron-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)hamstoff
(Bensulfuron-methyl),
 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-hamstoff, (Primisulfuron-methyl),
 3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)hamstoff (EP-A 0 796 83),
 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)hamstoff (EP-A 0 079 683),
 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenylsulfonyl)-hamstoff (Jodosulfuronmethyl und dessen Natriumsalz, WO 92/13845),
 DPX-66037, Triflusulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 853),
 CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),
 Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amido-methyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl und dessen Natriumsalz, WO 95/10507),
 N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylamino-benzamid (Foramsulfuron und dessen Natriumsalz, WO 95/01344);

b2) Thienylsulfonylhamstoffe, z.B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)hamstoff (Thifensulfuron-methyl);

b3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl);

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoysulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (EP-A 0 282 613);

5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds' 1995, S. 65);

b4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

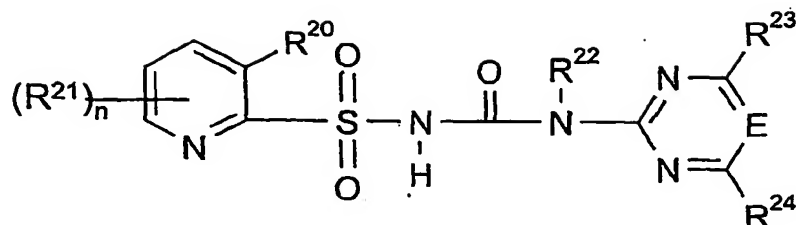
b5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Rimsulfuron),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridin-carbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE 459, Flupyrsulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R²⁰ Jod oder NR²⁵R²⁶,

R²¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C₁-C₃)-alkyl)-amino, (C₁-C₃)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR^xR^y oder CO-NR^xR^y, insbesondere Wasserstoff,

R^x, R^y unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkenyl, (C₁-C₃)-Alkynyl oder zusammen -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,

R²² Wasserstoff oder CH₃,

R²³ Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, insbesondere CF₃, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

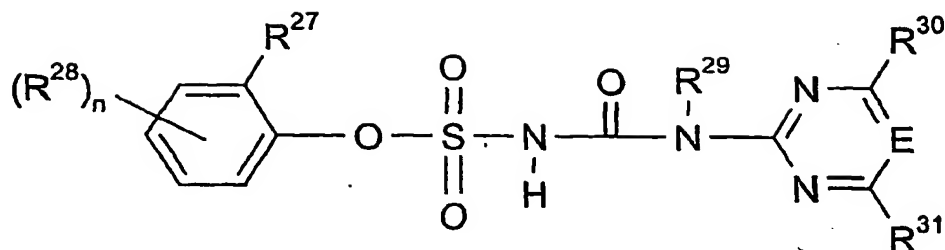
R²⁴ (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy,

R²⁵ (C₁-C₄)-Alkyl,

R²⁶ (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder

R²⁵ und R²⁶ gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₄SO₂- bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

b6) Alkoxyphenoxy-sulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

- E CH oder N, vorzugsweise CH,
 R²⁷ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,
 R²⁸ Halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder (C₁-C₃)-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,
 n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,
 R²⁹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl,
 R³⁰, R³¹ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

b7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, S: 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus;

Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyrsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-Methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron-Methyl, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl,

Triflursulfuron-Methyl, Jodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845), Mesosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd. 2000)).

Die vorstehend aufgeführten Wirkstoffe sind z.B. bekannt aus The Pesticide Manual, 12. Auflage (1999), The British Crop Protection Council oder den nach den einzelnen Wirkstoffen aufgeführten Literaturstellen.

Die flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls neben den Komponenten a) und b) noch einen oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe als weitere Komponenten enthalten, z.B.:

- (c) zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
- (d) organische Lösungsmittel,
- (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien wie Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel,
- (f) übliche Formulierungs-Hilfsmittel wie Entschäumer, Verdunstungshemmer, Riechstoffe, Farbstoffe, Frostschutz- oder Konservierungsmittel,
- (g) Tankmischkomponenten, und/oder
- (h) zusätzliches Wasser.

So können in den flüssigen Formulierungen der vorliegenden Erfindung als Komponente c) beispielsweise eines oder mehrere ionogene oder nichtionogene Tenside und/oder Polymere oder/und eine oder mehrere Komponenten auf Silikon-Basis wie beispielsweise Trisiloxantenside, Derivate von Polydimethylsiloxanen und/oder Silikonöle enthalten sein. Beispiele für bevorzugte Komponenten c) sind (Poly) Alkylenoxidaddukte, insbesondere von Fettalkoholen und/oder Fettsäuren und/oder in der kontinuierlichen Phase unlösliche Komponenten. Beispiele für (Poly) Alkylenoxidaddukte sind Soprophor CY8® (Rhodia), Genapol X-060®, Genapol X-080® oder Genagen MEE® (Methylesterethoxylate) (Clariant) und andere

endgruppenverschlossene Tenside mit einer Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl, tert-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl oder Acetyl-Gruppe als Endgruppierung. Als in der kontinuierlichen Phase unlösliche Komponenten können beispielsweise anionogene Tenside wie Hostapur OSB® (Clariant), Netzer IS® (Clariant), Galoryl DT 201® (CFPI), Tamol® (BASF) oder Morwet D 425® (Witco) eingesetzt werden. Durch Einarbeitung von in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Komponenten oder auch unlöslicher Wirkstoffe in die Formulierungen ergeben sich Dispersionen. Daher umfaßt die vorliegende Erfindung auch Dispersionen.

Außerdem können die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente d) auch Lösungsmittel z.B. organische Lösungsmittel wie unpolare Lösungsmittel, polare protische oder aprotisch dipolare Lösungsmittel und deren Mischungen enthalten. Beispiele für Lösungsmittel sind

- aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Mineralöle, Paraffine oder Toluol, Xylole und Naphthalinderivate, insbesondere 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, C₆-C₁₆-Aromatengemische wie die Solvesso®-Reihe (ESSO) z.B. mit den Typen Solvesso® 100 (Kp. 162-177 °C), Solvesso® 150 (Kp. 187-207 °C) und Solvesso® 200 (Kp. 219-282 °C) und C₆-C₂₀-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, wie die Produkte der Shellsol®-Reihe, Typen T und K oder BP-n Paraffine,
- halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid bzw. Chlorbenzol,
- Ester wie Triacetin (Essigsäuretriglycerid), Butyrolacton, Propylencarbonat, Triethylcitrat und Phthalsäure-(C₁-C₂₂)alkylester, speziell Phthalsäure-(C₁-C₈)alkylester, Maleinsäure-(C₁-C₁₃)alkylester,
- Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i-, t-, 2-Butanol, Tetrahydrofurfurylalkohol,
- Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Alkylenglykolmonoalkylether und -dialkylether wie z.B. Propylenglykolmono-

- methylether, speziell Dowanol® PM (Propylenglykolmonomethylether), Propylen-glykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme,
- Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, Dimethylcapryl/caprin-fettsäureamid und N-Alkylpyrrolidone,
 - Ketone wie das wasserlösliche Aceton, aber auch mit Wasser nicht mischbare Ketone wie beispielsweise Cyclohexanon oder Isophoron,
 - Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril,
 - Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan, sowie
 - Öle im allgemeinen, wie Mineralöle oder Öle auf pflanzlicher Basis wie Maiskeimöl, Leinsaatöl und Rapsöl.

Bevorzugte organische Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Esteröle wie Rapsölmethylester, Tetrahydrofurfurylalkohol oder Triacetin.

Die erfindungsgemäßen Flüssigformulierungen, können als Komponente e) neben den als Komponente b) enthaltenen ALS-Inhibitoren noch weitere von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien enthalten. Dies gilt beispielsweise für Kombinationen mit von ALS-Inhibitoren verschiedenen Herbiziden, z.B. aus der Gruppe der Phenoxyphenoxypropionate wie Diclofop-methyl, der Gruppe der Heteroaryloxyphenoxypropionate wie Fenoxaprop-Ethyl oder Clodinafop-propargyl oder aus der Gruppe der Alkylazine, oder auch für die Kombination mit Safener-Wirkstoffen.

Von ALS-Inhibitoren verschiedene Herbizide sind z.B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxyphenoxyalkancarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyl-oxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxyalkan-carbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Pyrimidinyl-oxy-pyridincarbonsäure-Derivate,

Pyrimidyloxy-benzoesäure-Derivate, Triazolo-pyrimidin-sulfonamid-Derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester und -salze, Imidazolinone sowie Herbizide, die gemeinsam mit ALS-Hemmstoffen (Acetolactat-Synthetase-Hemmstoffe) zur Erweiterung des Wirkungsspektrums eingesetzt werden, z.B. Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Dicamba oder Hydroxybenzonnitrile wie Bromoxnil und Ioxynil und andere Blattherbizide.

Geeignete Herbizide, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente e) enthalten sein können, sind beispielsweise:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, wie

A1) Phenoxyphenoxy- und Benzyloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl), 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 26 01 548), 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750), 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067), 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750), 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 17 487), 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)pent-2-en-säureethylester, 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067);

A2) "Einkernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 002 925), 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 003 114), 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäure-methylester

(EP-A 0 003 890),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäureethylester

(EP-A 0 003 890),

2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurepropargylester

(EP-A 0 191 736),

2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurebutylester

(Fluazifop-butyl);

A3) "Zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B.

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester und -ethylester
(Quizalofopmethyl und Quizalofopethyl),

2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol.
10, 61 (1985)),

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-2-isopropylidenaminooxy-
ethylester (Propaquizafop),

2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (Fenoxaprop-
ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-
yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (DE-A 26 40 730),

2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-tetrahydro-2-furylmethylester (EP-
A 0 323 727);

B) Chloracetanilide, z.B.

N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),

N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),

N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor);

C) Thiocarbamate, z.B.

S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),

S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);

D) Cyclohexandionoxime, z.B.

3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbon-säuremethylester, (Alloxydim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),

2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,

2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),

2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim);

E) Imidazolinone, z.B.

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäure-methylester und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),

5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),

5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr);

F) Triazolopyrimidinsulfonamid-Derivate, z.B.

N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,

N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,

N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,

N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);

G) Benzoylcyclohexandione, z.B.

2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A

0 137 963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634),

2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO 91/13548);

H) Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxybenzoesäure-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzyl-ester (EP-A 0 249 707),

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A 0 249 707),

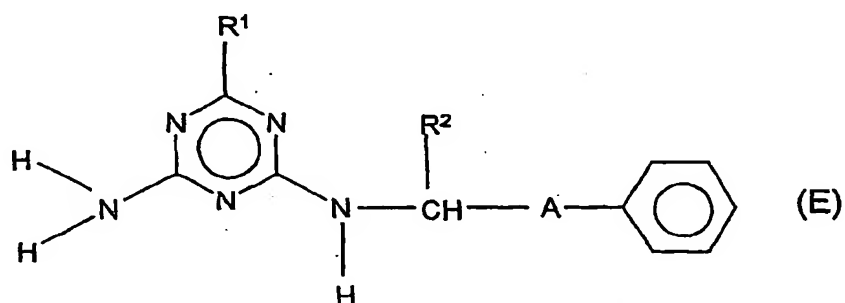
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A 0 321 846),

2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-1-(ethoxycarbonyl-oxyethyl)-ester (EP-A 0 472 113);

I) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilophos).

J) Alkylazine, z.B. wie beschrieben in WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-8/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539

sowie auch DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65882, vorzugsweise solche der Formel (E)

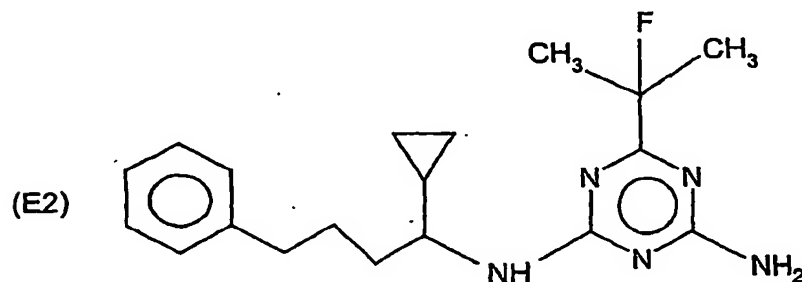
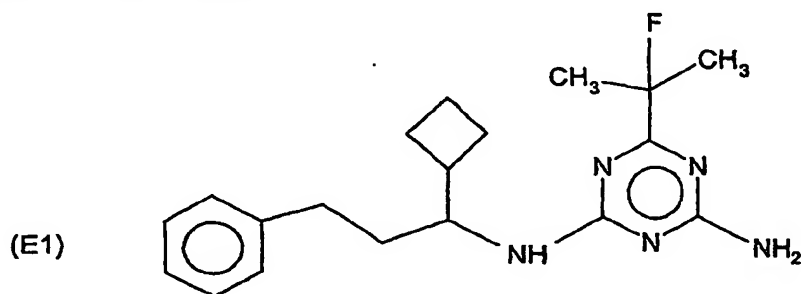


worin

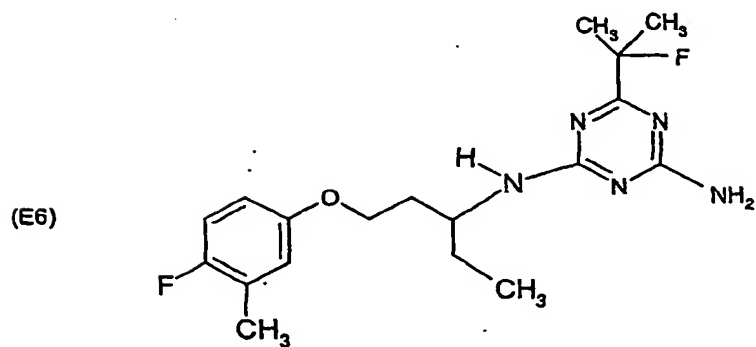
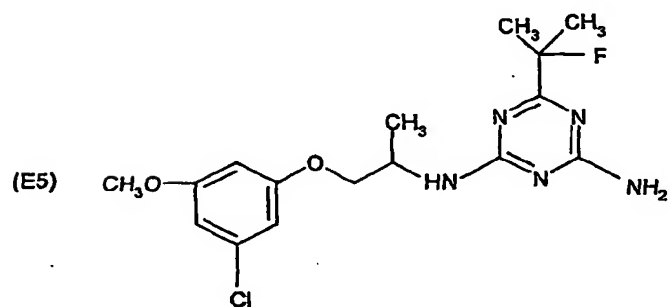
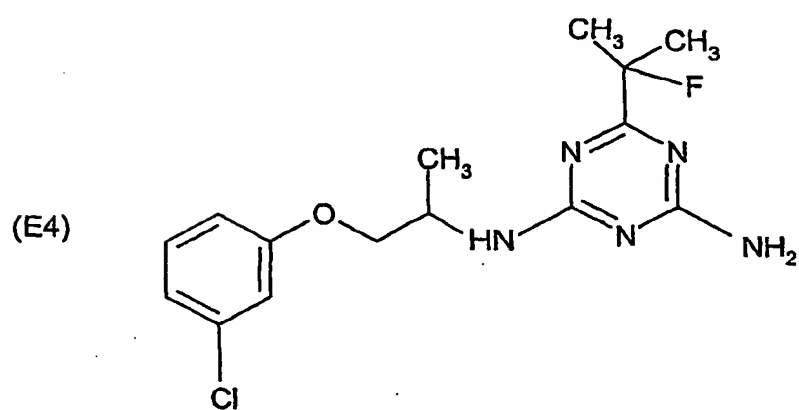
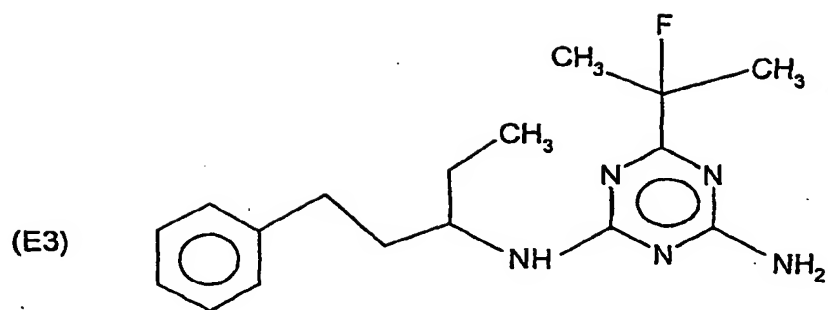
R¹ (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;

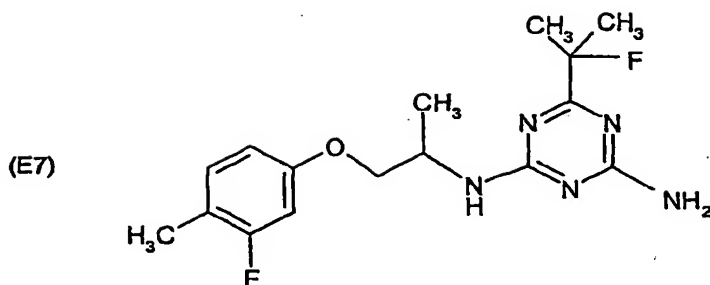
R² (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-Alkyl und

A -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -O-, -CH₂CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-
bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel E1-E7



27





Die Herbizide der Gruppen A bis J sind beispielsweise aus den oben jeweils genannten Schriften und aus "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 10th Edition, 1994, "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides -", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 und "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA, 1990, bekannt.

Folgende Gruppen von Verbindungen können beispielsweise als Safener in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein:

- a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (S1), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind,
- b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethyl-ester (S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind.
- c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (S1), vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol, d.h.:

- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6), und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-174 562 und EP-A-346 620);
- d) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (S1-9) oder -n-propylester (S1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11), wie sie in der deutschen Patentanmeldung (WO-A-95/07897) beschrieben sind.
- e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure (S2), vorzugsweise (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (S2-1), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (S2-4), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureethylester (S2-5), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäuremethylester (S2-6), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureallylester (S2-7), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind.
- f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-diethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.

- g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z.B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).
- h) Wirkstoffe vom Typ der Pyrimidine, die als bodenwirksame Safener in Reis angewendet werden, wie z.B. „Fenclozim“ (PM, S. 512-511) (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin), das als Safener für Pretilachlor in gesättem Reis bekannt ist,
- i) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Voraufaufsafener (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z.B.
„Dichlormid“ (PM, S. 363-364) (= N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid),
AR-29148" (= 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidon von der Firma Stauffer),
„Benoxacor“ (PM, s. 102-103) (= 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin).
APPG-1292" (= N-Allyl-N[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]dichloracetamid von der Firma PPG Industries),
ADK-24" (= N-Allyl-N-[(allylaminocarbonyl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma Sagro-Chem),
AAD-67" oder AMON 4660" (= 3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan von der Firma Nitrokemia bzw. Monsanto),
„Diclonon“ oder ABAS145138" oder ALAB145138" (= (= 3-Dichloracetyl-2,5,5-trimethyl-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonan von der Firma BASF) und
„Furilazol“ oder AMON 13900" (siehe PM, 637-638) (= (RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidon)
- j) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetonderivate, wie z.B.
AMG 191" (CAS-Reg. Nr. 96420-72-3) (= 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan von der Firma Nitrokemia), das als Safener für Mais bekannt ist,
- k) Wirkstoffe vom Typ der Oxyimino-Verbindungen, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.

- „Oxabetrinil“ (PM, S. 902-903) (= (Z)-1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, „Fluxofenim“ (PM, S. 613-614) (= 1-(4-Chlorphenyl)-2,2,2-trifluor-1-ethanon-O-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-oxim, das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, und „Cyometrinil“ oder A-CGA-43089“ (PM, S. 1304) (= (Z)-Cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist,
- l) Wirkstoffe vom Typ der Thiazolcarbonsäureester, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.
- „Flurazol“ (PM, S. 590-591) (= 2-Chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carbonsäurebenzylester), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Alachlor und Metolachlor bekannt ist,
- m) Wirkstoffe vom Typ der Naphthalindicarbonsäurederivate, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.
- „Naphthalic anhydrid“ (PM, S. 1342) (= 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid), das als Saatbeiz-Safener für Mais gegen Schäden von Thiocarbamatherbiziden bekannt ist,
- n) Wirkstoffe vom Typ Chromanessigsäurederivate, wie z.B.
- ACL 304415“ (CAS-Reg. Nr. 31541-57-8) (= 2-84-Carboxy-chroman-4-yl)-essigsäure von der Firma American Cyanamid), das als Safener für Mais gegen Schäden von Imidazolinonen bekannt ist,
- o) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schadpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z.B.
- „Dimepiperate“ oder AMY-93“ (PM, S. 404-405) (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,
- „Daimuron“ oder ASK 23“ (PM, S. 330) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,

„Cumyluron“ = AJC-940“ (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen

Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

„Methoxyphenon“ oder ANK 049“ (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

„CSB“ (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4 von Kumiai).

In den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können als Komponente f) auch übliche Formulierungshilfsmittel wie Entschäumer, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Riechstoffe oder Farbstoffe enthalten sein. Bevorzugte Formulierungshilfsstoffe sind Frostschutzmittel und Verdunstungshemmer wie Glycerin, z.B. in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% und Konservierungsstoffe, z.B. Mergal K9N® (Riedel) oder Cobate C®.

Es können in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Komponente g) auch Tankmisch-Komponenten enthalten sein. Beispiele hierfür sind Tankmisch-Adjuvantien wie Telmion® (Hoechst) oder veresterte Pflanzenöle wie Actirob B® (Novance) oder Hasten® (Victorian Chemicals), anorganische Verbindungen wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Düngemittel oder Hydrotropika.

Als Komponente h) kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen auch zusätzliches Wasser enthalten sein.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssige Formulierungen, welche als Komponente a) ein Natrium-Dialkylsulfosuccinat wie Triton® und als Komponente b) einen oder mehrere Sulfonylharnstoffe aus der Gruppe Iodosulfuron-methyl, Mesosulfuron-methyl, Foramsulfuron, Ethoxysulfuron oder Amidosulfuron und/oder deren Salze, z.B. Alkalimetallsalze wie Natriumsalze oder Ammoniumsalze,

insbesondere quartäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumsalze enthalten. Diese besonders bevorzugten flüssigen Formulierungen können zusätzlich als Komponente e) einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe Fenoxaprop-ethyl, Diflufenican, Mefenpyr-diethyl und Isoxadifen-ethyl enthalten.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können z.B. in Form von Lösungen, Emulsionskonzentraten oder Dispersionen wie Emulsionen oder Suspensionen vorliegen. Dabei liegt bevorzugt zumindest ein Wirkstoff aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise zumindest ein Sulfonylharnstoff in gelöster Form vor. In besonders bevorzugter Ausführungsform liegen alle enthaltenen Wirkstoffe in Lösung vor.

Aus erfindungsgemäßen nahezu wasserfreien Lösungen können durch Zugabe von Wasser Mikroemulsionen, Makroemulsionen oder wasserhaltige Lösungen erhalten werden. Somit umfaßt die vorliegende Erfindung neben nahezu wasserfreien Lösungen (z.B. in organischen Lösungsmitteln oder in den erfindungsgemäß enthaltenen Derivaten von Polycarbonsäuren) auch wasserhaltige Formulierungen wie O/W- und W/O-Mikroemulsionen oder EW- und EO-Makroemulsionen. Durch Einarbeitung von in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Komponenten oder Wirkstoffen in die Formulierungen ergeben sich Suspensionen. Daher umfaßt die vorliegende Erfindung auch derartige Suspensionen.

Erfindungsgemäße Formulierungen ergeben bei Verdünnung mit Wasser Dispersionen oder auch wasserhaltige Lösungen, die ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfaßt werden.

Der Wirkstoffgehalt der erfindungsgemäßen Formulierungen kann im allgemeinen zwischen 0,001 Gewichtsprozent und 50 Gewichtsprozent betragen, wobei im Einzelfall, insbesondere bei Verwendung mehrerer Wirkstoffe, auch höhere Beladungen möglich sind. Da ALS-Inhibitoren sehr effektive Wirkstoffe darstellen

liegen die bevorzugten Aufwandmengen üblicherweise zwischen 1 und 50g a.i./ha, d.h. daß bereits mit diesen äußerst geringen Aufwandmengen massiv in den Aminosäure-metabolismus der Schadpflanzen eingegriffen wird und das Enzym Acetolactatsynthase gehemmt wird, wiederum zu einem Absterben der Schadpflanzen führt. Der Gehalt an Polycarbonsäurederivaten beträgt im allgemeinen 0,1-80%, kann im Einzelfall allerdings auch höher liegen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen verwendbaren Hilfs- und Zusatzstoffe wie z.B. Tenside und Lösungsmittel sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ.Co.Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.Hauser-Verlag, München, 4.Auflage 1986.

Bevorzugte Verhältnisse der Komponenten a) : b) in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen, insbesondere Emulsionskonzentraten sind 1:0.1-1:100, bevorzugt 1:1 bis 1:20, beispielsweise ca. 1:2, 1:3, 1:5, 1:6, 1:7 oder 1:10.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen lassen sich durch übliche bereits bekannte Verfahren herstellen, d.h. beispielsweise durch Vermischen der verschiedenen Komponenten mit Hilfe von Rührern, Schütteln oder (statischen) Mischern. Dabei ist gegebenenfalls ein kurzzeitiges Erwärmen von Vorteil. Im Falle salzartiger ALS-Inhibitoren eröffnet dieses einfache Verfahren die Möglichkeit, die entsprechenden ALS-Inhibitor-Salze in-situ herzustellen, indem man beispielsweise nichtionogene Tenside verwendet, bei denen keine nachträgliche Neutralisation des Katalysators – im allgemeinen ein Metallkatalysator – durchgeführt wurde.

Die vorliegende Erfindung umfaßt somit auch die zur Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen beschriebenen Verfahren. Diese zeichnen sich insbesondere durch produktionstechnische Vorteile aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe mit Gegenionen verwendet, die Phasentransfereigenschaften aufweisen. Solche Gegenionen sind beispielsweise organische Gegenionen wie organische Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumionen. Derartige Gegenionen lassen sich besonders einfach in die Formulierungen einarbeiten, wenn sie als Beimischungen zu zusätzlichen beispielsweise nichtionogenen Formulierungskomponenten enthalten sind. Daher umfaßt die Erfindung auch die Einarbeitung der Gegenionen in die Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen enthalten vorzugsweise

- (a) 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% an Derivaten von Polycarbonsäuren, insbesondere ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitside und/oder Sulfosuccinate,
- (b) 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% herbizider Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
- (c) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-% weiterer Tenside und/oder Polymere,
- (d) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% organischer Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedener Agrochemikalien,
- (f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% üblicher Formulierungshilfsstoffe, und
- (h) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% zusätzliches Wasser.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Formulierungen sind wasserfreie Emulsionskonzentrate, enthaltend

- (a) 10 bis 60 Gew.-% an Derivaten von Polycarbonsäuren, insbesondere ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitside und/oder Sulfosuccinate,
- (b) 1 bis 15 Gew.-% an herbiziden Wirkstoffen vom Typ der ALS-Inhibitoren, insbesondere aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
- (c) 0 bis 50 Gew.-% an weiteren Tensiden und/oder Polymeren,
- (d) 0 bis 30 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln
- (e) 0 bis 50 Gew.-% an von ALS-Inhibitoren verschiedener Agrochemikalien und
- (f) 0 bis 10 Gew.-% an üblichen Formulierungshilfsstoffen.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können z.B. zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs verwendet werden. Hierzu wird eine wirksame Menge der erfindungsgemäßen Formulierung, falls erforderlich nach Verdünnen mit Wasser, auf die Samen, Pflanzen, Pflanzenteile oder die Anbaufläche appliziert.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen stellen physikalisch und chemisch stabile Formulierungen dar, welche bei Verdünnung mit Wasser Spritzbrühen mit physikalisch-anwendungstechnisch günstigen Eigenschaften ergeben. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Formulierungen günstige biologische Eigenschaften auf und sind breit einsetzbar, z.B. zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

Beispiele

Die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten wurden in den angegebenen Mengen miteinander vermischt und im Fall der Beispiele XII-XIV anschließend vermahlen. Die Ausgangswerte und Endwerte (g Sulfonylharnstoff in der Formulierung) wurden mit HPLC bestimmt. In den Beispielen I – XI und XV wurden Emulsionskonzentrate erhalten, in den Beispielen XII – XIV wurden Dispersionen erhalten. Die Beispiele zeigen, daß sich Derivate von Polycarbonsäuren, insbesondere vom Typ der Sulfosuccinate, stabilisierend auf flüssig formulierte Sulfonylharnstoffe auswirken. Dabei können in den erfindungsgemäßen Formulierungen auch Lösungsmittel (Beispiele IV - VII), kommerzielle Adjuvantien (Beispiele X und XI), nichtionogene Tenside (Beispiel IX) oder dispergierte Tensidkomponenten (Beispiele XII, XIII und XIV) enthalten sein. Außerdem können die erfindungsgemäßen Formulierungen neben stabilen „Ein-Wirkstoff-Formulierungen“ auch solche mit zwei, drei oder mehreren Wirkstoffen sein.

In Tabelle 1 beziehen sich Zahlenangaben auf das Gewicht in Gramm.

Abkürzungen zu Tabelle 1

NBu ₄	Tetrabutylammonium
Na	Natrium
NaDOS	Natrium-Di(ethylhexyl)sulfosuccinat
THF-alkohol	Tetrahydrofurfurylalkohol
Eumulgin CO 3522®	Rübölethoxylat (Cognis GmbH)
E1	2-Amino-4-(1-fluor-1-methyl-ethyl)-6-(3-phenyl-1-cyclobutyl-1-propylamino)-1,3,5- triazin

Tabelle 1: Formulierungsbeispiele für erfindungsgemäße Flüssigformulierungen

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Foramsulfuron-NBu ₄	6,22														
Mesosulfuron-Na		8,39													
Jodosulfuron			7,46	7,47	3,72	10,18	6,31	4,65	4,61	7,44	7,45	13,16	13,68	13,94	1,54
E1															8,02
Fenoxaprop-Ethyl								7,94	8,01						
Mefenpyr-Diethyl								3,05	3,08						4,46
Triton GR 7 ME®	93,78	69,95	81,98	82,04	31,0	49,75	90,69	84,36		82,59	82,67	82,10	78,95	79,81	15,00
Na-DOS									24,99						
THF-alkohol		21,66													
Propylencarbonat			10,56												
Tributylphosphat				10,49											
Edenor MESU®					65,28				39,52						3,00
Solveaso 200®						40,07									58,47
H ₂ O							3,0								
Eumulgin CO 3522®															9,51
Soprophor CY8®									19,79						...
Actirob B® (inkl. Emulgator)										9,97				...	
Hasten®											9,88				
Netzer IS®												4,74			
Morwet D425®													7,37		
Hostapur OSB®														6,25	
Ausgangswert (Sulfonylharnstoff)	6,17	8,36	7,32	7,38	3,04	10,3	6,11	4,31	3,14	7,23	6,70	13,50	14,20	14,20	1,43
Endwert (Sulfonylharnstoff), d.h. nach Lagerung bei T=54°C, 14 Tage	6,12	8,10	7,31	7,22	2,90	9,84	5,85	4,17	3,07	7,09	6,66	13,20	14,10	13,50	1,33

Vergleichsbeispiele

Jodosulfuron, Fenoxaprop-Ethyl, Mefenpyr-Diethyl und Propylencarbonat wurden in den angegebenen Mengen gemischt. Die Ausgangswerte und Endwerte (g Jodosulfuron in der Formulierung) wurden mit HPLC bestimmt. Es wird keine stabile Formulierung erhalten, sondern ein bei Lagerung instabiles System - wie anhand von Tabelle 2 deutlich wird (Beispiel 1). Bei Zusatz einer tensidischen Komponente wie Genapol X-060® ist die Lagerstabilität noch geringer (Beispiel 2).

In Tabelle 2 beziehen sich die Zahlenangaben auf das Gewicht in Gramm.

Tabelle 2: Beispiele für Flüssigformulierungen, in denen es zum Abbau des Wirkstoffs während der Lagerung kommt

	1	2
Jodosulfuron	1,40	1,40
Fenoxaprop-Ethyl	11,08	11,08
Mefenpyr-Diethyl	4,17	4,17
Propylencarbonat	83,35	73,35
Genapol X-060®		10,0
Ausgangswert (Jodosulfuron)	1,29	1,35
Endwert (Jodosulfuron), d.h. nach Lagerung bei T=54°C, 14 Tage	0,32	<0,05

Patentansprüche

1. Flüssige Formulierung enthaltend a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren und b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren.
2. Flüssige Formulierung nach Anspruch 1, welche als Komponente a) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitside und/oder Sulfosuccinate enthält.
3. Flüssige Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, welche als Komponente b) einen oder mehrere Sulfonylhamstoffe enthält.
4. Flüssige Formulierung nach einem oder Ansprüchen 1 bis 3, welche als Komponente a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Geminitside der allgemeinen Formel (II) $R^5\text{-CO-NA-R}^6\text{-NB-CO-R}^7$ oder (III) $R^5\text{-O-CO-CH(SO}^3\text{M)-R}^6\text{-CH(SO}^3\text{M)-CO-O-R}^7$ enthält, worin

R^5, R^7 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^6 ein „Spacer“ aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen bedeutet, die 0 bis 20 Sauerstoffatome, 0 bis 4 Schwefelatome und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen, aufweist und die 0 bis 100, Alkoxygruppen enthält,

A, B unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Polyalkylenoxidrest mit terminaler OH-, $C_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl-, Carboxyethyl-,

Carboxymethyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- oder Betain-Gruppierung bedeuten, und

M ein Kation ist.

5. Flüssige Formulierung nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 3, welche als Komponente a) eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Sulfosuccinate der allgemeinen Formel (I) $R^1-X-CO-CH_2-CH(SO_3R^3)-CO-Y-R^2$ enthält, worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden H, ein unsubstituierter oder substituierter C_1-C_{30} -Kohlenwasserstoffrest oder ein (Poly) Alkylendioxyaddukt bedeuten,

R^3 ein Kation ist, und

X, Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden O oder NR^4 bedeuten, worin R^4 H, unsubstituierter oder substituierter C_1-C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, Dicarboxyethyl oder ein (Poly) Alkylendioxyaddukt ist.

6. Flüssige Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend als Komponente b) ein oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren in Kombination mit einem oder mehreren von ALS-Inhibitoren verschiedenen Agrochemikalien.
7. Flüssige Formulierung, nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltend
- (a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren,
 - (b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylhamstoffe, sowie ein oder mehrere weitere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (c) zusätzlichen Tensiden und/oder Polymeren,
 - (d) organische Lösungsmittel,
 - (e) von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien,
 - (f) übliche Formulierungshilfsmittel,
 - (g) Tankmischkomponenten, und/oder
 - (h) Wasser.
8. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend
- (a) 0,1 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Derivate von Polycarbonsäuren,
 - (b) 0,001 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
 - (c) 0 bis 60 Gew.-% zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
 - (d) 0 bis 90 Gew.-% organische Lösungsmittel,
 - (e) 0 bis 50 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien,
 - (f) 0 bis 20 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel und/oder
 - (h) 0 bis 50 Gew.-% Wasser.
9. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend
- a) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Derivate von Polycarbonsäuren,
 - b) 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe,
 - c) 0 bis 50 Gew.-% zusätzliche Tenside und/oder Polymere,
 - d) 0 bis 30 Gew.-% organische Lösungsmittel,
 - e) 0 bis 50 Gew.-% von ALS-Inhibitoren verschiedene Agrochemikalien und/oder
 - f) 0 bis 10 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel.

10. Flüssige Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Form einer Lösung, Dispersion oder eines Emulsionskonzentrats.
11. Verfahren zur Herstellung einer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 definierten flüssigen Formulierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten miteinander vermischt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten nach dem Vermischen vermahlt.
13. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, falls erforderlich nach Verdünnen mit Wasser, auf die Samen, Pflanzen, Pflanzenteile oder die Anbaufläche appliziert.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/82693 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 47/36, 25/30, 25/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03879

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. April 2001 (05.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 20 671.9 27. April 2000 (27.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH [DE/DE];
Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WÖRTZ, Jochen [DE/DE]; Grosse Hohl 3F, 55411 Bingen am Rhein (DE).
MAIER, Thomas [DE/DE]; Kapellenstrasse 16, 65719 Hofheim (DE).
SCHNABEL, Gerhard [DE/DE]; Amselweg 10, 63820 Elsenfeld (DE).
HAASE, Detlev [DE/DE]; Drosselweg 3, 65929 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 14. März 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGE FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to liquid formulations (preparations) containing: a) one or more derivatives of polycarboxylic acids, and; b) one or more active substances from the group consisting of the ALS inhibitors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Formulierungen (Zubereitungen) enthaltend a) ein oder mehrere Derivate von Polycarbonsäuren und b) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren.



WO 01/82693 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N47/36 A01N25/30 A01N25/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 514 768 A (HOECHST AG) 25 November 1992 (1992-11-25) claims page 1, line 1 - line 13	1,3,6-13
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 1996-484064 XP002178936 & SU 1 269 296 A (VALITOV R B), 10 March 1996 (1996-03-10) abstract --- -/--	1-3,5-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2001

Date of mailing of the international search report

12/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03879

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1995-041131 XP002178937 & JP 06 321713 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD), 22 November 1994 (1994-11-22) abstract</p> <p>----</p>	1-3,5-13
X	<p>US 5 773 387 A (SOROKIN VLADIMIR IOSIFOVICH) 30 June 1998 (1998-06-30) claims</p> <p>----</p>	1-3,5-13
X	<p>US 5 741 755 A (SOROKIN VLADIMIR IOSIFOVICH) 21 April 1998 (1998-04-21) claims</p> <p>----</p>	1-3,5-13
X	<p>EP 0 554 015 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 4 August 1993 (1993-08-04) claims example 1</p> <p>----</p>	1-3,5-13
X	<p>EP 0 598 515 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 25 May 1994 (1994-05-25) claims 1,2 example 8</p> <p>-----</p>	1-3,5-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03879

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0514768	A	25-11-1992	AT 142423 T	15-09-1996
			AU 661687 B2	03-08-1995
			AU 1626192 A	03-12-1992
			CA 2068824 A1	19-11-1992
			CS 9201471 A3	16-12-1992
			DE 59207084 D1	17-10-1996
			DK 514768 T3	17-02-1997
			EP 0514768 A1	25-11-1992
			ES 2092592 T3	01-12-1996
			GR 3021207 T3	31-12-1996
			JP 6219913 A	09-08-1994
			US 5573998 A	12-11-1996
			US 5707926 A	13-01-1998
			ZA 9203543 A	30-12-1992
SU 1269296	A	10-03-1996	SU 1269296 A1	10-03-1996
JP 6321713	A	22-11-1994	NONE	
US 5773387	A	30-06-1998	RU 2040180 C1	25-07-1995
			AU 5121393 A	29-03-1994
			DE 59309191 D1	14-01-1999
			EP 0658307 A1	21-06-1995
			AT 173882 T	15-12-1998
			CA 2143840 A1	17-03-1994
			WO 9405154 A1	17-03-1994
US 5741755	A	21-04-1998	RU 2040179 C1	25-07-1995
			AU 5121493 A	29-03-1994
			DE 59309192 D1	14-01-1999
			EP 0658308 A1	21-06-1995
			AT 173883 T	15-12-1998
			CA 2143839 A1	17-03-1994
			WO 9405155 A1	17-03-1994
EP 0554015	A	04-08-1993	AT 120076 T	15-04-1995
			BR 9300297 A	03-08-1993
			CA 2087930 A1	29-07-1993
			CN 1311999 A	12-09-2001
			CN 1075846 A	08-09-1993
			DE 69300089 D1	27-04-1995
			DE 69300089 T2	20-07-1995
			DK 554015 T3	06-06-1995
			EP 0554015 A1	04-08-1993
			ES 2073326 T3	01-08-1995
			HU 63937 A2	29-11-1993
			JP 6040823 A	15-02-1994
			KR 253529 B1	15-04-2000
			MX 9300471 A1	30-07-1993
			PL 171086 B1	28-03-1997
			PL 172636 B1	31-10-1997
			RO 111533 B1	29-11-1996
			RU 2113793 C1	27-06-1998
			US 5411932 A	02-05-1995
			ZA 9300557 A	31-08-1993
EP 0598515	A	25-05-1994	AT 171841 T	15-10-1998
			BG 62232 B1	30-06-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03879

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0598515	A	BG 98226 A	15-07-1994
		BR 9304750 A	14-06-1994
		CN 1279015 A	10-01-2001
		CN 1089431 A , B	20-07-1994
		DE 69321439 D1	12-11-1998
		DE 69321439 T2	04-03-1999
		DK 598515 T3	21-06-1999
		EP 0598515 A1	25-05-1994
		ES 2123033 T3	01-01-1999
		HU 65440 A2	28-06-1994
		JP 6340509 A	13-12-1994
		MX 9307176 A1	31-08-1994
		RO 112685 B	30-12-1997
		JP 6239711 A	30-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03879

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N47/36 A01N25/30 A01N25/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 514 768 A (HOECHST AG) 25. November 1992 (1992-11-25) Ansprüche Seite 1, Zeile 1 - Zeile 13 ---	1,3,6-13
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 1996-484064 XP002178936 & SU 1 269 296 A (VALITOV R B), 10. März 1996 (1996-03-10) Zusammenfassung --- -/--	1-3,5-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03879

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1995-041131 XP002178937 & JP 06 321713 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD), 22. November 1994 (1994-11-22) Zusammenfassung</p>	1-3,5-13
X	<p>US 5 773 387 A (SOROKIN VLADIMIR IOSIFOVICH) 30. Juni 1998 (1998-06-30) Ansprüche</p>	1-3,5-13
X	<p>US 5 741 755 A (SOROKIN VLADIMIR IOSIFOVICH) 21. April 1998 (1998-04-21) Ansprüche</p>	1-3,5-13
X	<p>EP 0 554 015 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 4. August 1993 (1993-08-04) Ansprüche Beispiel 1</p>	1-3,5-13
X	<p>EP 0 598 515 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 25. Mai 1994 (1994-05-25) Ansprüche 1,2 Beispiel 8</p>	1-3,5-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0514768 A	25-11-1992	AT 142423 T	15-09-1996
		AU 661687 B2	03-08-1995
		AU 1626192 A	03-12-1992
		CA 2068824 A1	19-11-1992
		CS 9201471 A3	16-12-1992
		DE 59207084 D1	17-10-1996
		DK 514768 T3	17-02-1997
		EP 0514768 A1	25-11-1992
		ES 2092592 T3	01-12-1996
		GR 3021207 T3	31-12-1996
		JP 6219913 A	09-08-1994
		US 5573998 A	12-11-1996
		US 5707926 A	13-01-1998
		ZA 9203543 A	30-12-1992
SU 1269296 A	10-03-1996	SU 1269296 A1	10-03-1996
JP 6321713 A	22-11-1994	KEINE	
US 5773387 A	30-06-1998	RU 2040180 C1	25-07-1995
		AU 5121393 A	29-03-1994
		DE 59309191 D1	14-01-1999
		EP 0658307 A1	21-06-1995
		AT 173882 T	15-12-1998
		CA 2143840 A1	17-03-1994
		WO 9405154 A1	17-03-1994
US 5741755 A	21-04-1998	RU 2040179 C1	25-07-1995
		AU 5121493 A	29-03-1994
		DE 59309192 D1	14-01-1999
		EP 0658308 A1	21-06-1995
		AT 173883 T	15-12-1998
		CA 2143839 A1	17-03-1994
		WO 9405155 A1	17-03-1994
EP 0554015 A	04-08-1993	AT 120076 T	15-04-1995
		BR 9300297 A	03-08-1993
		CA 2087930 A1	29-07-1993
		CN 1311999 A	12-09-2001
		CN 1075846 A	08-09-1993
		DE 69300089 D1	27-04-1995
		DE 69300089 T2	20-07-1995
		DK 554015 T3	06-06-1995
		EP 0554015 A1	04-08-1993
		ES 2073326 T3	01-08-1995
		HU 63937 A2	29-11-1993
		JP 6040823 A	15-02-1994
		KR 253529 B1	15-04-2000
		MX 9300471 A1	30-07-1993
		PL 171086 B1	28-03-1997
		PL 172636 B1	31-10-1997
		RO 111533 B1	29-11-1996
		RU 2113793 C1	27-06-1998
		US 5411932 A	02-05-1995
		ZA 9300557 A	31-08-1993
EP 0598515 A	25-05-1994	AT 171841 T	15-10-1998
		BG 62232 B1	30-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0598515 A		BG 98226 A	15-07-1994
		BR 9304750 A	14-06-1994
		CN 1279015 A	10-01-2001
		CN 1089431 A ,B	20-07-1994
		DE 69321439 D1	12-11-1998
		DE 69321439 T2	04-03-1999
		DK 598515 T3	21-06-1999
		EP 0598515 A1	25-05-1994
		ES 2123033 T3	01-01-1999
		HU 65440 A2	28-06-1994
		JP 6340509 A	13-12-1994
		MX 9307176 A1	31-08-1994
		RO 112685 B	30-12-1997
		JP 6239711 A	30-08-1994